

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-063651

(43)Date of publication of application : 07.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/38

(21)Application number : 08-134672

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.05.1996

(72)Inventor : SAITO AKIHIKO
AONO YASUHISA
HORIBA TATSUO
INAGAKI MASATOSHI
DOSONO TOSHINORI
KODAMA HIDEYO

(30)Priority

Priority number : 07144780 Priority date : 12.06.1995 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY, AND ITS NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high capacity and long life nonaqueous secondary battery by so arranging the discharged capacity until the potential difference between a negative electrode and a positive electrode many reach a prescribed value as to amount to a specified value, discharging a stationary current after charging.

SOLUTION: In a nonaqueous secondary battery which stores and discharges alkaline metal reversibly, the constitution is so arranged that the discharged capacity until the potential difference between a negative electrode and a positive electrode reaches 1.0V amounts to 1300-2500 (mAh/cm³), by discharging it at a constant current of 0.5mA/cm² after charging. So, this consists of negative electrode material used for it, and intermetal compounds containing at least one of group 4B elements and Pb and Sb, and the crystal structure consists of any of CaF₂ type, ZnS type, and AlLiSi type, and the CaF₂ type is reverse fluorite type or fluorite type where the lattice constant is 6.36Å or over. Hereby, a long life or high energy density nonaqueous secondary battery can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-63651

(43) 公開日 平成9年(1997)3月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	D
4/38			4/38	Z

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-134672
(22) 出願日 平成8年(1996)5月29日
(31) 優先権主張番号 特願平7-144780
(32) 優先日 平7(1995)6月12日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005108
株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地
(72) 発明者 斉藤 明彦
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 青野 泰久
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(72) 発明者 堀場 達雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内
(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

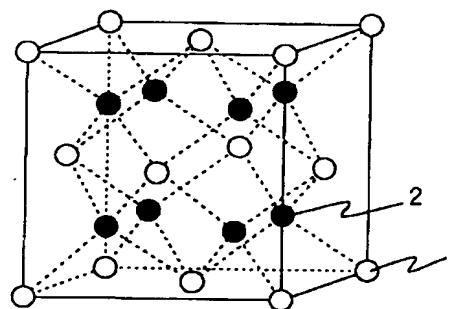
(54) 【発明の名称】 非水系二次電池及びその負極材料

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、負極材料の放電容量を増加し、かつ負極材料の寿命を延ばし、寿命が長い高容量密度の非水系二次電池を提供する。

【解決手段】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、前記負極材料が、4B族元素及びP及びSbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、結晶構造がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかからなり、前記CaF₂型は逆ホタル石型又は格子定数が6.36Å以上であるホタル石型であることを特徴とする非水系二次電池。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、充電後に 0.5 mA/cm^2 の定常電流にて放電させて前記負極と前記正極との電位差が 1.0 V に達するまでに流れる放電容量が、 $1300\sim 2500\text{ (mAh/cm}^2\text{)}$ であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、前記負極材料が、4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型及び AlLiSi 型のいずれかからなり、前記 CaF_2 型は逆ホタル石型又は格子定数が 6.36 \AA 以上であるホタル石型であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項3】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、前記負極の材料は、立方晶系の金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型及び AlLiSi 型のいずれかからなり、前記 CaF_2 型は逆ホタル石型又は格子定数が 6.36 \AA 以上であるホタル石型であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項4】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、前記負極材料が、結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型、 AlLiSi 型のいずれかの結晶構造を有する金属間化合物からなり、前記 CaF_2 型は逆ホタル石型（格子定数が 6.36 \AA 以上であるホタル石型）であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項5】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、前記負極材料は、金属間化合物からなり、その結晶構造の空間群が $F4-3m$ であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項6】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極と非水系電解液とを有し、非水系二次電池において、前記負極材料が、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 NiSi_2 、 AlP 、 AlSb 、 CuMgSb 、 Mg_2Ge 及び CoSi_2 のいずれかの金属間化合物からなることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項7】請求項1～請求項6のいずれかに記載の非水系二次電池において、前記負極材料はその体積充電容量が $1000\sim 3500\text{ (mAh/cm}^3\text{)}$ であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項8】請求項1～請求項6のいずれかに記載の非水系二次電池において、前記負極材料はその体積充電容量が $2200\sim 3500\text{ (mAh/cm}^3\text{)}$ であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項9】請求項1～請求項8のいずれかに記載の非水系二次電池において、前記負極材料はその重量充電容

量が $380\sim 1400\text{ (mAh/g)}$ であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項10】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する非水系二次電池用負極材料において、充電後に 0.5 mA/cm^2 の定常電流にて放電させて負極と正極との電位差が 1.0 V に達するまでの放電容量が、 $1000\sim 2500\text{ (mAh/cm}^3\text{)}$ であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項11】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する非水系二次電池用負極材料において、前記負極材料が、4B族元素及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型及び AlLiSi 型のいずれかからなり、前記 CaF_2 型は逆ホタル石型又は格子定数が 6.36 \AA 以上であるホタル石型であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項12】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する非水系二次電池用負極材料において、前記負極材料が、立方晶系の金属間化合物からなり、その結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型及び AlLiSi 型のいずれかからなり、前記 CaF_2 型は逆ホタル石型又は格子定数が 6.36 \AA 以上であるホタル石型であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項13】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する非水系二次電池用負極材料において、前記負極材料が、金属間化合物結晶構造が CaF_2 型、 ZnS 型及び AlLiSi 型のいずれかの結晶構造を有し、前記 CaF_2 型は逆ホタル石型又は格子定数が 6.36 \AA 以上のホタル石型であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項14】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する非水系二次電池の負極材料であって、前記負極材料が、金属間化合物からなり、その結晶構造の空間群が $F4-3m$ であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項15】アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する非水系二次電池用負極材料であって、前記負極材料が、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 NiSi_2 、 Mg_2Ge 、 CoSi_2 、 AlSb 、 CuMgSb 、 AlP のいずれかからなることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項16】請求項11～請求項15のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材料において、その体積充電容量が $1000\sim 3500\text{ (mAh/cm}^3\text{)}$ であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項17】請求項11～請求項15のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材料において、その体積充電容量が $2200\sim 3500\text{ (mAh/cm}^3\text{)}$ であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料。

【請求項18】請求項11～請求項17のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材料において、その重量充電容量が $380\sim 1400\text{ (mAh/g)}$ であることを特

徴とする非水系二次電池用負極材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水系二次電池に関わり、特にポータブル機器電源として用いるのに好適な長寿命、高エネルギー密度の非水系二次電池及びその負極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】低いイオン化ポテンシャルを有するアルカリ金属を負極材料とする非水系二次電池は、従来の水系二次電池に比べ高エネルギー密度が得られる。その中でもLiは最軽量金属でかつ最卑電位を持つため、Li二次電池は軽量・高エネルギー密度二次電池として、ノート型パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等のポータブル機器の電源としての用途を期待されている。

【0003】負極材料としてLi金属単体を用いたリチウム二次電池は、充電時における負極表面のLiの析出形態が、正極との内部短絡や電解液との不活性化反応を起こす樹枝（デンドライト）状となるため、電池の安全性や寿命に問題がある。

【0004】そのため、Li金属単体に代わり、Li合金やLi化合物が用いられている。これは、充電時に析出するLiと母材物質とを化合させ、Liを化合物内部に取り込むことでLiが樹枝状に析出することを防止するものである。

【0005】従来はこのような物質に、Li-Al、Li-Cd、Li-In、Li-Pb、Li-BiなどのLi合金や、Li-Cなどが研究されている。その一例として、Li合金では米国特許第4,002,492号、第5,294,503号、Li-Cでは特開昭62-23433号がある。しかし、Li合金の場合、十分な充放電サイクル寿命が得られておらず、また、Li-Cの場合は、重量容量密度がLi金属単体電極の10分の1に過ぎず、Liの持つ高重量容量密度の特性が活用されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】二次電池における負極材料では、充電容量や放電容量を増加して、電池容量の高密度が要求されている。また、電池容量の高密度の上、さらに、寿命を延ばすことが望まれている。

【0007】このような電池容量の高密度化及び寿命の延命化の双方を向上することは従来から困難であった。従来の合金では一つの相に許されるLi濃度変化の幅が狭いため、充放電時の大きなLi濃度変化は結晶構造の違う複数の相をまたがることになる。

【0008】室温で作動させた場合、熱平衡状態が達成されないために結晶構造の異なる複数の相が混在することになり、異相境界に応力ひずみが生じ崩壊を起こす。

【0009】その微粉化により電気的な孤立部が増え、使用を繰り返すに伴い容量が低下しやすい。従って、このような負極物質では十分な可逆性が得ることができ

ない。

【0010】その様な母材の例としては炭素が挙げられるが、その容量の上限はLiC₆の層間化合物を形成するときの372mAh/gであり、そのさらなる高容量化に対しては種々の試みもあるものの派生する問題点も多い。

【0011】このように上記従来技術では、二次電池における負極材料に不可欠な特性である、長寿命、高容量のうち、Li合金では寿命が得られておらず、Li-Cでは十分な容量が得られていない。

【0012】本発明の目的は、負極物質にLi-Cより高容量であるLi合金で、かつ長寿命を持つものを使用することにより、高容量、長寿命な非水系二次電池及びその負極材料を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の非水系二次電池は、アルカリ金属を可逆的に吸蔵放出する正極と負極及び非水系電解液を有する非水系二次電池において、充電後に0.5mA/cm²の定常電流にて放電させて前記負極と正極との電位差が1.0Vに達するまでに流れる放電容量が、1000~2500(mAh/cm³)であることを特徴とする。本発明の非水系二次電池は、その負極材料が、4B族元素、及びP、Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかからなり、前記CaF₂型は逆ホタル石型又は格子定数が6.36Å以上であるホタル石型であることを特徴とする。

【0014】本発明の非水系二次電池は、その負極の材料が、立方晶系の金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかからなり、前記CaF₂型は逆ホタル石型又は格子定数が6.36Å以上であるホタル石型であることを特徴とする。

【0015】本発明の非水系二次電池は、その負極材料が結晶構造がCaF₂型、ZnS型、AlLiSi型のいずれかの結晶構造を有する金属間化合物からなり、前記CaF₂型は逆ホタル石型格子定数が6.36Å以上であるホタル石型であることを特徴とする。

【0016】本発明の非水系二次電池は、その負極材料は、その結晶限子がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかの金属間化合物からなり、その結晶構造の空間群がF4-3mであることを特徴とする。

【0017】本発明の非水系二次電池は、その負極の材料が、Mg₂Sn、Mg₂Pb、NiSi₂、Mg₂Ge、CoSi₂、AlSb、CuMgSb、AlPのうちいずれかからなる金属間化合物とアルカリ金属との合金であることを特徴とする。

【0018】本発明の非水系二次電池は、負極材料の体積充電容量が1000~3500(mAh/cm³)である

ことが望ましい。

【0019】本発明の非水系二次電池は、負極材料の体積充電容量が2200～3500 (mAh/cm³) であることが望ましい。

【0020】本発明の非水系二次電池は、負極材料の重量充電容量が380～1400 (mAh/g) であることが望ましい。

【0021】本発明の非水系二次電池用負極材料は、非水系二次電池の負極材料であって、充電後に0.5 mA/cm²の定常電流にて放電させて負極とLi金属参照極との電位差が1.0 Vに達するまでに流れた電流の時間積算より求めた前記負極材料の放電容量が、1000～2500 (mAh/cm³) であることを特徴とする。

【0022】本発明の非水系二次電池の負極材料は、4B族元素及びP, Sbの少なくとも一つを含む金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかからなり、前記CaF₂型は逆ホタル石型又は格子定数が6.36 Å以上であるホタル石型であることを特徴とする。

【0023】本発明の非水系二次電池の負極材料は、立方晶系の金属間化合物からなり、その結晶構造がCaF₂、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかからなり、前記CaF₂型は逆ホタル石型又は格子定数が6.36 Å以上であるホタル石型であることを特徴とする。

【0024】本発明の非水系二次電池の負極材料は、結晶構造がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかの結晶構造を有し、前記CaF₂型は逆ホタル石型又は格子定数が6.36 Å以上のホタル石型であることを特徴とする。

【0025】本発明の非水系二次電池の負極材料は、前記負極材料が、結晶格子がCaF₂型、ZnS型及びAlLiSi型のいずれかの金属間化合物からなり、その結晶構造の空間群がF4-3mであることを特徴とする。

【0026】本発明の非水系二次電池の負極材料は、Mg₂Sn, Mg₂Pb, NiSi₂, Mg₂Ge, CoSi₂, AlSb, CuMgSb, AlPのうちいずれかからなる金属間化合物からなることを特徴とする。

【0027】本発明の非水系二次電池の負極材料は、その体積充電容量が1000～3500 (mAh/cm³) であることが望ましい。

【0028】本発明の非水系二次電池の負極材料は、その体積充電容量が2200～3500 (mAh/cm³) であることが望ましい。

【0029】本発明の非水系二次電池の負極材料は、その重量充電容量が380～1400 (mAh/g) であることが望ましい。

【0030】本発明における金属間化合物をLiの侵入脱離の母材物質として負極に用いると、充放電時に起こる母材合金へのLiの侵入および脱離が可逆性がよく行

われ、同時に侵入脱離するLiの量が炭素材料よりも多量であるため、充放電サイクル特性が良好でかつ高容量の非水系二次電池が実現できる。

【0031】実際の充放電時には、Li合金には大きなLi濃度変化が起こる。LiAlなど、従来の負極材料に用いられたLi合金では、一つの相に許されるLi濃度変化の幅が狭く、充放電時には、Li合金はLi濃度に応じて相を変えつつLiとの合金化および脱合金化が行われる。その際、室温で作動させるため固体内は熱平衡状態が達成されにくく、合金内部の場所ごとにLi濃度が不均一になりやすい。そのため各Li濃度に相当した結晶構造及び、体積の異なる複数の相が固体内に混在するようになる。その異相境界に生じる応力ひずみにより合金が微粉化を起こし、電気的な接触が断たれた微粉部が増えることで電極の容量が低下する。

【0032】既存の合金系負極材料は、LiAlやLi-Pbなどの単体金属とLiとの二元合金もしくはその相を安定化させるために第三元素を添加したものであるが、これらの合金ではLi吸蔵時の相と放出時の相とは結晶構造が異なるため、Li濃度変化に依存して不連続で急激な体積変化を起こす。

【0033】Li-AlはLi吸蔵時に約2倍、Li放出時にはその1/2倍となり、Li-PbではLi₈Pb₃-Li₇Pb₂間の反応でLi吸蔵時は20%、Li放出時には17%の体積変化がある。

【0034】従って、このような負極活物質では、充放電に対して十分な可逆性が得られず、サイクル寿命が悪い。

【0035】そこでこれを防ぐために、本発明は負極活物質に充放電時に起こる大きなLi濃度変化に対して結晶格子の骨格が構造変化を起こさないもの、つまりLiを格子間侵入型として保持し、その際の結晶の変形は膨張収縮しか起こさない金属間化合物を用いるものである。

【0036】本発明における周期表4B族、P, Sbを成分とする金属間化合物は、結晶の基本骨格が破壊されずにLiを固体マトリックス中に収容することができるため、結晶構造が不変で、体積変化は結晶格子の膨張収縮のみで緩やかである。

【0037】このことは、合金自身及びその合金の集合体である電極形態の双方にとって充放電時の可逆性を良好にさせる。

【0038】但し、4B族元素、P, Sbの他に、As, Se, Teがあるが、As, Se, Te等は、負極材料として適用が可能であるが、毒性が強いため、安全性の点から好ましくない。また、負極材料として軽い金属或いは原子量の小さいものが好ましい。

【0039】さらに本発明の金属間化合物の結晶構造は、立方晶系であることが有望である。立方晶においては、Liの拡散経路が三次元で、層間化合物のように二

次元的なものに比べてLi拡散の自由度が大きい。また3方向に等方的に変形することで、一方向の変形量が少なくなり、Liの侵入脱離の可逆性が良好となる。また、その格子定数は大きい方が望ましい。格子定数が大きいほど格子間の空隙が大きくなることで、拡散の活性化エネルギーが低く抑えられLiの拡散が容易となる。これにより、充電時にLiが合金表面に電析する際、Liが速やかに固体内部に取り込まれ、合金表面でLiの電解液とが不活性化反応を起こすことを抑制できる。また、格子の変形率も低く抑えられることで、合金の膨張収縮も抑制され、電極の構造も破壊されにくくなる。

【0040】その結晶構造は、図1に示す面心立方晶の内部にある8個の四面体位置の全てもしくは一部を占有した構造が好ましい。面心立方晶の内部にある8個の四面体位置の全てもしくは一部を占有した構造は、CaF₂型構造(図8)、ZnS型構造(図9)、AlLiSi型構造(図10)は、広い格子間空隙率を持つ。

【0041】図2に示すように、CaF₂型構造、ZnS型構造、AlLiSi型構造は、最密立方、体心立方、単純立方と比べ、広い格子間空隙率を持ち、Liの固体内拡散およびLi吸蔵量を良好にすることがわかる。それぞれの結晶格子内空隙率は、最密立方晶が、約26%、体心立方晶が、約32%、単純立方晶が、約48%、CaF₂型構造及びAlLiSi型構造が、約51%、ZnS型構造が、約66%である。

【0042】最密立方晶、体心立方晶と比べ、単純立方晶、CaF₂型構造、ZnS型構造、AlLiSi型構造は、結晶格子内空隙率が40%以上あり、Liの固体内拡散およびLi吸蔵量を良好にすることがわかる。

【0043】ZnS型構造及びAlLiSi型構造では、結晶構造の空間群がF4-3mであり、広い格子間空隙率を持ち、Liの固体内拡散およびLi吸蔵量が良好で優れている。

【0044】すなわち、充電後の0.5mA/cm²の定常電流にて放電させて負極とLi金属参照極との電位差が1.0Vに達するまでに流れた電流の時間積算より求めた前記負極材料の放電容量を、1000~2500(mAh/cm³)とすることにより、負極材料の放電容量を増加し、かつ負極材料の寿命を延ばすことができる。また、前記負極材料を非水系二次電池に用いることで、寿命が長い高密度容量の非水系二次電池を提供できる。

【0045】

【発明の実施の形態】

【実施例1】4B族元素のSi、Ge、Sn、Pb及びP、Sbの少なくとも一つを成分に持つ金属間化合物で、結晶構造が立方晶系である物質の例を表1に示す。

【0046】

【表1】

元 素	金属間化合物	結 晶 構 造
Si	NiSi ₂	CaF ₂ 型構造(逆ホタル石型)
	CoSi ₂	CaF ₂ 型構造(逆ホタル石型)
	Mg ₂ Si	CaF ₂ 型構造(ホタル石型)
Ge	Mg ₂ Ge	CaF ₂ 型構造(ホタル石型)
Sn	Mg ₂ Sn	CaF ₂ 型構造(ホタル石型)
Pb	Mg ₂ Pb	CaF ₂ 型構造(ホタル石型)
P	AlP	ZnS型構造
	GaP	ZnS型構造
	InP	ZnS型構造
Sb	AlSb	ZnS型構造
	GaSb	ZnS型構造
	InSb	ZnS型構造
	CuMgSb	AlLiSi型構造
	MgPdSb	AlLiSi型構造
	MgNiSb	AlLiSi型構造

【0047】AlP、AlSb及びCuMgSbは、結晶構造の空間群がF4-3mである。

【0048】評価セルの作製および測定はすべてアルゴン雰囲気中で行った。

【0049】電極は、粉末状の合金及び結着剤と炭素が混合し、実際の電池で使用される電極の形態に準じて、複合電極とした。

【0050】したがって、以下の試験結果は合金本体の物性に電極作成プロセスの重なったものであり、合金を実際の電池に使用した結果を評価したことになる。

【0051】金属間化合物NiSi₂、Mg₂Ge、Mg₂Sn、Mg₂Pb、AlP、AlSb、CuMgSbを材料とする負極の作成は、真空溶解にて溶解したものをアルゴン雰囲気下で粉碎し粒径45μm以下の粉末状とした。

【0052】この各粉末をX線回折法によって解析し、その結晶構造が各々NiSi₂、Mg₂Ge、Mg₂Sn、Mg₂PbはCaF₂型構造、AlP、AlSbはZnS型構造、CuMgSbはAlLiSi型構造であることを確認した。

【0053】これらの粉末に結着剤としてエチレン-プロピレン-ジェン三元共重合体(EPDM)(濃度40g/lのキシレン溶液状)を5.0wt%、導電性付与粉末として加熱脱水処理をした比表面積61m²/gのアセチレンブラックを10wt%加えたものを混練ペースト状の合剤を準備した。

【0054】これを集電体用の銅箔に塗布し、室温にて2時間真空乾燥を行った後、500kg/cm²で10分間加圧し、さらにφ15mmのディスク型に切り出し負極とした。

【0055】正極は、LiCoO₂を80wt%アセチレンブラック15wt%、テトラフルオロエチレン(PTFE)5wt%を混練した合剤0.2gをφ15mmの

ピストンとシリンダーの金型を用い、 2000 kg/cm^2 で加圧成型することでディスク状とした。

【0056】試験電池は、上記の両極と、セパレータにはポリプロピレン製の微細孔性フィルム、電解液として濃度 1 mol/l の混合 LiPF_6 /炭酸プロピレン+1, 2ジメトキシエタン(50%溶液)、参照極は Li 金属を使用し図3に示す電池を作製した。図3中、4は負極、5は正極、6はセパレータ、7は Li 金属参照極、8は正負両極を固定するためのステンレス板、9は導線、10は容器、11はふた、12は電解液、13は正極側集電体である。

【0057】試験極は、多孔質ポリプロピレン膜のセパレータを挟んで対極の Li 金属と面し、ステンレス板で圧力をかけた状態で挟み込まれている。

【0058】これは、合成剤が電解液を吸って膨張することや、充電放電時において合金粉末の Li 吸蔵放出に伴う体積変化によって、構成粒子間の接触不良が起き、電極内に電氣的孤立部が発生することを抑制するためである。

【0059】参照極を Li 金属とし、(Li/Li^+)の電位を基準として試験極の電位を測定した。この電池を用いた負極の充電容量試験は、 0.1 mA/cm^2 の定常電流で充電を行い、負極と Li 金属参照極間の電位差測定で電位差が 0 V になるまでの時間を求めて、流れた電流値のその時間積算によって、 Li の電析量である負極の Li 吸蔵量を求めた。

【0060】金属間化合物の容量は、その負極の容量から既知のアセチレンブラックの容量を差し引いたものを用いた。

【0061】充電状態の負極のX線回折像の結果は、いずれの金属間化合物も充電前の回折像のパターンが保存され面間隔は一様に広がっており、充電状態においても充電前の結晶構造が破壊されず Li はその格子間に存在していることが示唆された。図4および表2は各金属間化合物の単位重量あたりの充電容量密度および単位体積あたりの充電容量密度を示すものである。

【0062】

【表2】

表 2

金属間化合物	重量充電容量 (mAh/g)	体積充電容量 (mAh/cm^3)
MoSi_2	36	225
TiSi_2	200	804
Ni_2Si	138	997
NiSi_2	499	2445
Mg_2Sn	788	524
Mg_2Pb	2837	2786
Mg_2Ge	1139	3531
AlP	1386	2911
AlSb	795	3418
CuMgSb	382	2292

【0063】比較例として Si 金属間化合物で立方晶以外の結晶構造を持つものとして、 MoSi_2 (正方晶)、 TiSi_2 (斜方晶)、 Ni_2Si (斜方晶)同じ負極作製手法、評価手法にて測定した。

【0064】本実施例の金属間化合物の NiSi_2 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb 、 AlP 、 AlSb 、 CuMgSb はいずれも充電容量が多く、代表的な負極材料である炭素の理論容量 372 (mAh/g) 、 $837\text{ (mAh/cm}^3\text{)}$ を越えている。

【0065】それぞれの重量充電容量及び体積充電容量を炭素の理論容量と比較し、それに対する倍率を表3に示す。

【0066】このように、重量充電容量では、約1.03~3.73倍、体積充電容量では、約2.74~4.08倍であり、特に、 AlP 、 Mg_2Ge 、 AlSb 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Pb の五種は、重量充電容量が2倍以上であり、かつ体積充電容量が3倍以上であり、充電容量が多い。

【0067】放電容量試験は、充電後に 0.5 mA/cm^2 の定常電流にて放電させ、負極と Li 金属参照極との電位差が 1.0 V に達するまでに流れた電流の時間積算より求めたものである。

【0068】

【表3】

表 3

負 極 材 料	炭素の理論容量に対する充電容量の倍率(倍)		放電容量 (mAh/cm^3)
	重 量	体 積	
C	—	—	700
$\text{Li}-\text{NiSi}_2$	1.34	2.92	1380
$\text{Li}-\text{Mg}_2\text{Ge}$	3.06	4.21	1420
$\text{Li}-\text{AlP}$	3.73	3.48	1910
$\text{Li}-\text{AlSb}$	2.14	4.08	2250
$\text{Li}-\text{CuMgSb}$	1.03	2.74	1910
$\text{Li}-\text{Mg}_2\text{Sn}$	2.12	3.39	1807
$\text{Li}-\text{Mg}_2\text{Pb}$	1.41	3.33	1775

【0069】図5は放電過程における電位の変化および1.0Vに達するまでに可能な放電容量を示すものである。

【0070】炭素10の放電曲線は、電位が0から約0.2(V)まではゆるやかに変化し、放電容量が約500(mAh/cm³)を越えると急激に変化して、電位が1.0(V)で約700(mAh/cm³)に達する。

【0071】Li-NiSi₂の放電曲線は、電位が0から約0.4(V)までは徐々に変化し、電位が約0.4から約0.5(V)まではゆるやかに変化し、放電容量が約1100(mAh/cm³)を越えると急激に変化して、電位が1.0(V)で約1380(mAh/cm³)に達する。

【0072】Li-Mg₂Geの放電曲線は、約400(mAh/cm³)放電までは徐々に変化し、その後、約0.25Vのプラトーに移る。そこで、約300(mAh/cm³)放電した後、急激に変化し、約0.65Vのプラトーに移り約200(mAh/cm³)放電した後、急激に変化し、1.0Vに達し、放電容量は1420(mAh/cm³)に達する。

【0073】Li-Mg₂Snの放電曲線は、徐々に変化し、約1700(mAh/cm³)の放電後、急激に変化して電位が1.0Vで放電容量は1807(mAh/cm³)に達する。

【0074】Li-Mg₂Pbの放電曲線は、徐々に変化し、約1600(mAh/cm³)の放電後、急激に変化して電位が1.0Vで放電容量は1775(mAh/cm³)に達する。

【0075】Li-AlPの放電曲線は、徐々に変化し、電位が1.0(V)で約1910(mAh/cm³)に達する。

【0076】Li-AlSbの放電曲線は、徐々に変化し、電位が1.0(V)で約2250(mAh/cm³)に達する。

10

*【0077】Li-CuMgSb15の放電曲線は、電位が0から約0.3(V)まではゆるやかに変化し、放電容量が約750(mAh/cm³)を越えると徐々に変化し、電位が約0.65(V)、放電容量が約1500(mAh/cm³)を越えると急激に変化して、電位が1.0(V)で約1890(mAh/cm³)に達することがわかる。

【0078】電位が1.0(V)に達した時の炭素の放電容量約700(mAh/cm³)と比較すると、Li-NiSi₂では、約1.97倍、Li-Mg₂Geでは、約1.70倍、Li-Mg₂Snでは約2.15倍、Li-Mg₂Pbでは約2.12倍、Li-AlPでは、約2.72倍、Li-AlSbでは、約3.21倍、Li-CuMgSbでは、約2.70倍であった。このように本実施例による放電容量は、炭素に比べ、約2~3倍であることがわかった。

20

【0079】以上のように、本実施例により、従来の炭素と比較すると、重量充電容量では、約1.03~3.73倍、体積充電容量では、約2.74~4.08倍になり、充電容量を増加することができた。また、放電容量は、炭素に比べ、約2~3倍になり、放電容量を増加させることができた。

【0080】〔実施例2〕表4に示す金属間化合物を実施例1と同様に製造し、実施例1と同様に図3の試験電池によって同様の試験を行い、その結果を表4に示した。

【0081】充電状態の負極のX線回折像の結果は、いずれの金属間化合物も充電前の回折像のパターンが保存され低角度側にシフトしていた。これにより、面間隔は一樣に広がっており、充電状態においても充電前の結晶構造が破壊されずLiはその格子間に存在していることが示唆された。

【0082】

【表4】

*
表 4

負極材料	重量充電容量 (mAh/g)	体積充電容量 (mAh/cm ³)	炭素の理論容量に対する倍率(倍)		結晶形
			重量充電容量	体積充電容量	
NiSi ₂	499	2445	1.34	2.92	立方晶
Mg ₂ Si	1607	3053	4.32	3.65	"
Mg ₂ Ge	1095	3384	2.94	4.04	"
Mg ₂ Sn	788	2837	2.12	3.39	"
Mg ₂ Pb	524	2786	1.41	3.33	"
AlSb	795	3418	2.14	4.08	"
CoSi ₂	108	539	0.29	0.64	"
MoSi ₂	58	363	0.16	0.43	正方晶
TiSi ₂	252	1013	0.76	1.21	斜方晶
Ni ₂ Si	138	997	0.37	1.19	"

【0083】図13は各金属間化合物の単位重量当りの充電容量密度及び単位体積当りの充電容量密度を示すものである。

【0084】図4の充電容量から求められる単位格子内に侵入したLiの数と、各金属間化合物の単位格子内の空隙体積との関係を図14に示す。単位格子内の空隙体

50

積は、結晶構造と格子定数より求められる。正方晶や斜方晶の場合は侵入したLiの数が少なく、また単位格子内の空隙体積が増加しても侵入するLiの数は微増に留まる。一方、立方晶の場合は単位格子内の空隙体積が増加すると急激にLi侵入量が増加することがわかる。このことにより、充電容量を多くするには、負極材料が金属間化合物であり、その結晶構造は立方晶かつ、その格子定数が大きいことが望ましいことがわかる。

【0085】以上のように、本実施例により、Li格子間侵入型である金属間化合物において結晶構造が立方晶のものをを用いることで、従来の黒鉛と比較すると、重量充電容量では、約1.03～4.32倍、体積充電容量では、約2.74～4.08倍になり、充電容量を増加することができた。

【0086】〔実施例3〕図11に示されているようなMg₂Ge試料の回折像では、ほぼ立方晶CaF₂型構造をしたMg₂Ge単相の試料であることが確認できた。実施例1と同様の試験極、電極において、電流密度0.1mA/cm²で充電を行った。Li吸蔵後の試料の回折像は、Li吸蔵前の回折ピークを保存しつつ、低角度側にシフトしている。これより、骨格構造は、不変であり、Liがその格子間に挿入されたと考えられる。伸び率は約0.47%、体積膨張率は1.42%であった。

【0087】Liを挿入した試料から再びLiを抜いた試料を作成し、その構造変化を調べた。Li吸蔵後の合金をLi吸蔵に用いたのと同じ電流密度で放電させ、1.0(V)の電位まで上げた後、1.0(V)に保つように電流を指数関数的に弱めながら、13日間放電した。

【0088】図12に示すように、その試料の回折像は、Li吸蔵前の回折ピークがやはり保存されており、Li吸蔵中の試料と比べると、高角度側に、シフトしている。これは、格子の骨格構造が保存されつつ、今度は収縮したことを示している。すなわち、この結果をまとめると次のようになる。図7はMg₂Geの充放電時の格子定数変化を示したものである。

【0089】Li侵入前のMg₂Geの格子定数は、6.386Åであり、Li侵入によって、格子定数が6.416Åと1.004697776倍に増加する。そして、放電後には、格子定数が6.386Åに戻る。この格子定数の変化が小さいため、Li侵入及び放電によっても、体積変化が少ないことがわかる。

【0090】また、LiをMg₂Geから抜いたものは、格子定数が10⁻³Åのオーダーでもとに戻っており、充放電反応に対し十分な可逆性を持つことがわかった。

【0091】実施例1と同様の試験極、電池において電流密度0.1mA/cm²で充電を行った後、放電深度を一

定値160mAh/gに設定し、充放電終止電位をそれぞれ0V、1.0V、電流密度20mA/gで充放電寿命試験を行った。

【0092】比較例として、Li格子間侵入型合金でないLi-Pb合金を用いた。

【0093】図6はその結果であり、図6中、aはLi-Pbの充放電サイクル特性、bは本発明における金属間化合物NiSi₂、Mg₂Ge、Mg₂Sn、Mg₂Pb、AlP、AlSb、CuMgSbの充放電サイクル特性である。

【0094】Li格子間侵入型でなく、充放電時の負極材料の合金の体積変化が大きいLi-Pbは速やかに容量が低下したのに比べ、本発明の負極材料の合金は安定した充放電サイクル寿命が得られる。

【0095】Li-Pbの充放電サイクル特性20では、サイクル数8回までは、160mAh/gを維持しているが、その後、急激に減少し、サイクル数18回で約60mAh/gまで減少する。約20回のサイクル数で、放電容量密度は37.5%減少し、寿命が短いことがわかる。

【0096】本発明における金属間化合物NiSi₂、Mg₂Ge、Mg₂Sn、Mg₂Pb、AlP、AlSb、CuMgSbの充放電サイクル特性21では、サイクル数20回で160mAh/gを維持しており、サイクル数50回までも160mAh/gを維持していることが確認できた。サイクル数50回以上でも、初期の放電容量を維持することができ、寿命を大幅に延ばすことができた。

【0097】また、本実施例の160mAh/gを維持するサイクル数は50回以上であり、Li-Pbの160mAh/gを維持するサイクル数8回と比較すると、約6.25倍以上になっていることがわかる。

【0098】〔実施例4〕実施例1と同様の試験極、電池を用い、電流密度0.5mA/cm²において充放電終止電位を(Li/Li⁺)の電位に対しそれぞれ0V、1.0V、充電と放電との間に30分間の休止を設ける仕様で充放電サイクル寿命試験を行った。この仕様は、1.0Vまでの高い電位まで放電させ、その間の電気容量には制約を設けないため、高い容量を充放電させるものである。

【0099】表5に立方晶の金属間化合物の格子定数を示す。

【0100】すなわち、Mg₂Pbの格子定数は6.836Åであり、Mg₂Snの格子定数は6.77Åであり、Mg₂Siの格子定数は6.35Åである。

【0101】

【表5】

表 5

金属間化合物	NiSi ₂	Mg ₂ Si	Mg ₂ Sn	Mg ₂ Pb
格子定数(Å)	5.38	6.35	6.77	6.836

【0102】図15はNiSi₂, Mg₂Si, Mg₂Sn, Mg₂Pbのサイクル特性を示す線図である。この高い容量を充放電させる仕様においては、格子定数の小さなNiSi₂ およびMg₂Siは、サイクルが進むに従い急激に容量が低下し、Mg₂Siでは10サイクル後には初回放電容量の1割以下に、NiSi₂では10サイクル後には2割に低下する。しかし、本発明における格子定数が6.36Å以上であるMg₂Sn, Mg₂Pbは、初期の数サイクル時だけは放電容量の低下が起こるが、その後はMg₂Snでは、70サイクル以上まで900Ah/lの放電容量を保つことができ、Mg₂Pbでは、70サイクル以上まで930Ah/lの放電容量を保つことができる。すなわち、結晶構造が立方晶の金属間化合物とアルカリ金属との合金で、その金属間化合物の格子定数が6.36Å以上のものを用いることにより、負極材料の寿命が大幅に延びることがわかった。

【0103】〔実施例5〕実施例1と同様に作成した正極及び負極材料を用い、図16に示すコイン型の電池を作製した。22は負極、23は正極、24はセパレータ、25は負極側ケース、26は正極側ケースである。尚、負極材料は実施例1では負極材料のペーストを銅箔に塗布したが、本実施例では図に示すように正極材料と同様にディスク状に形成した。

【0104】非水電解液14としては、体積において等量ずつ混合したPC（プロピレンカーボネート）とDME（1, 2-ジメトキシエタン）の混合液に、濃度1mol/lリットルにてLiPF₆を含有させた溶液を使用する。

【0105】セパレータ24はポリプロピレン製の多孔質フィルムよりなる。また、正極側集電体13にはアルミニウム板、負極側集電体20にはニッケル板を使用する。電池容器は、正極側ケース26と負極側ケース25と両者を固定するためのポリプロピレン製のガasket 16からなり、共にステンレス鋼（SUS304）よりなる。

【0106】このコイン型電池においても、放電容量を増加し、寿命が延びた。

【0107】尚、実施例において、4B族元素であるB, Si, Geと、P, Sbを成分に持つ金属間化合物とLiとの合金化の方法は、電池内でLi塩を含む電解液中で金属間化合物を電解還元することにより電気化学的に行う方法のみを示したが、冶金学的方法も適用できる。

【0108】正極活物質としては、他にTiS₂, MoS₂などの遷移金属カルコゲナイドや、Liと遷移金属酸化物の化合物であるLiMn₂O₄や、LiNiO₂な

どを用いることができる。

【0109】電解質としては、プロピレンカーボネートの他、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソレン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン、等、一種以上の非プロトン性極性有機溶媒にLiPF₆の他LiClO₄, LiAlCl₄, LiBF₄, LiAsF₆等のLi塩を溶解させた有機電解液や、Liイオンを伝導体とする固体電解質、あるいは溶融塩など、一般にアルカリ金属を用いた電池で使用される既知の電解質を用いることができる。

【0110】以上のように、本実施例により、充電及び放電を繰り返し行っても、体積変化率が少なく材料の損傷が少なく、また、サイクル数の結果より、非水系二次電池の負極材料の寿命を大幅に延ばすことが可能であることがわかり、すなわち、非水系二次電池の寿命を大幅に延ばすことが可能であることがわかった。

【0111】〔実施例6〕実施例1に示す負極材料のペーストを銅箔にドクターブレードで同様に塗布し、更に正極材料を負極材料と同様にペーストしてアルミニウム箔にドクターブレードで塗布し、両者の間に実施例1と同様に電解液を浸み込ませたポリプロピレン製のセパレータを介在させて巻回体を作り、図17に示す円筒型電池を作製した。

【0112】この巻回体を負極端子を兼ねるニッケルメッキを施した鉄製の有底円筒型の電池缶31に収納した。さらに、電解質として1mol/lリットルLiPF₆（エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートとジメチルカーボネートの2:2:6容量混合液）を電池缶に注入した。正極端子を有する電池蓋32をガasket 33を介してかして円筒型電池を作製した。なお、正極端子32は正極シート38と、電池缶31は負極シート9とあらかじめリード端子により接続した。なお、34は安全弁である。

【0113】本実施例においても実施例1と同様に放電容量の増加及び長寿命が得られた。

【0114】

【発明の効果】

(1) 充電後の0.5mA/cm²の定常電流にて放電させて負極とLi金属参照極との電位差が1.0Vに達するまでに流れた電流の時間積算より求めた前記負極材料の放電容量を、1000~2500(mAh/cm³)とすることにより、負極材料の放電容量を増加することができる。

【0115】(2) 長寿命が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】面心立方晶とその四面体位置。

【図2】立方晶系結晶構造の剛体球モデルによる結晶格子内空隙率。

【図3】試験用電池の構成図。

【図4】金属間化合物の充電量。

【図5】金属間化合物の放電特性。

【図6】金属間化合物の充放電サイクル特性。

【図7】 Mg_2Ge の充放電時の体積変化。

【図8】 CaF_2 型構造。

【図9】 ZnS 型構造。

【図10】 $AlLiSi$ 型構造。

【図11】 Mg_2Ge のX線回折像(Li吸蔵前後)。

【図12】 Mg_2Ge のX線回折像の変化(Li吸蔵及び

放出)。

【図13】重量容量密度と体積容量密度との関係を示す図。

【図14】単位格子内のLi数と単位格子内空隙体積。

【図15】放電容量とサイクル数との関係を示す図。

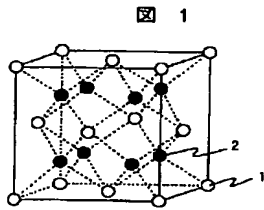
【図16】コイル電池の断面図。

【図17】円筒型電池の断面図。

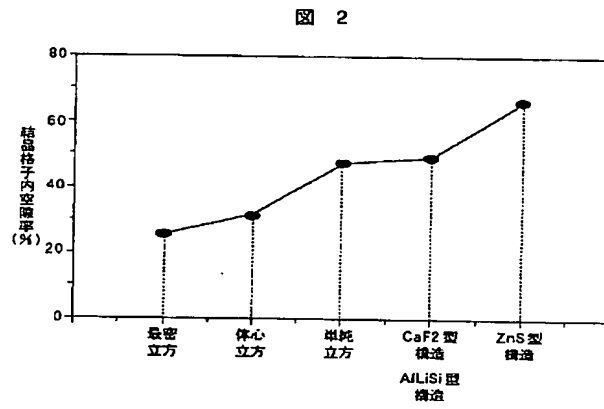
【符号の説明】

1…面心立方晶サイト、2…四面体サイト、4…負極、5…正極、6…セパレータ、7…Li金属参照極、8…ステンレス板、10…容器、12…電解液、13…正極側集電体、14…非水電解液、16…ガasket、20…負極側集電体、22…負極、23…正極、24…セパレータ、25…負極側ケース、26…正極側ケース。

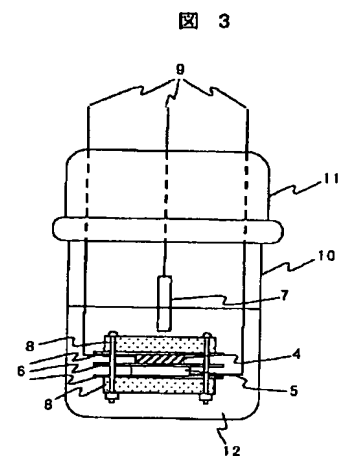
【図1】



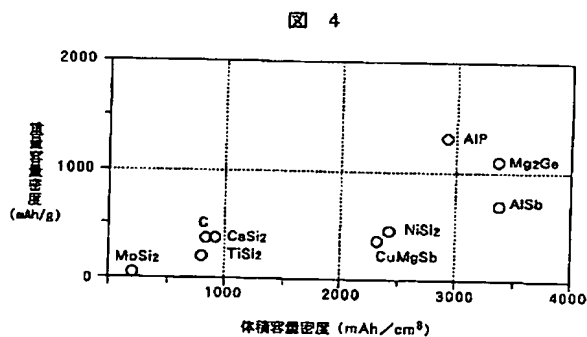
【図2】



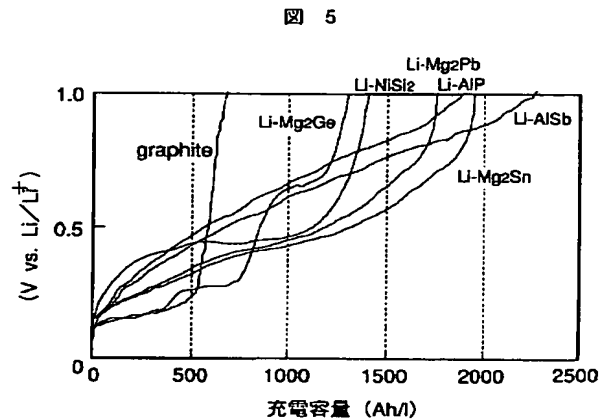
【図3】



【図4】

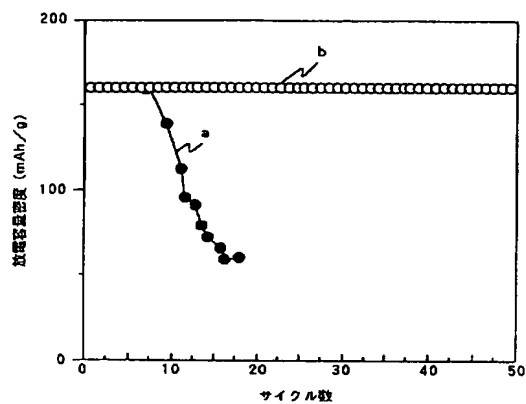


【図5】



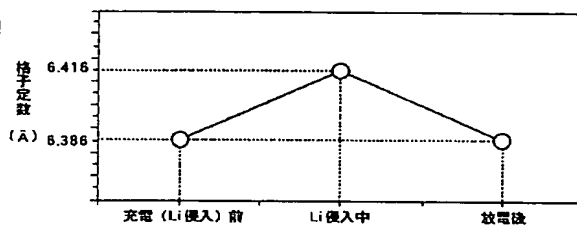
【図6】

図 6



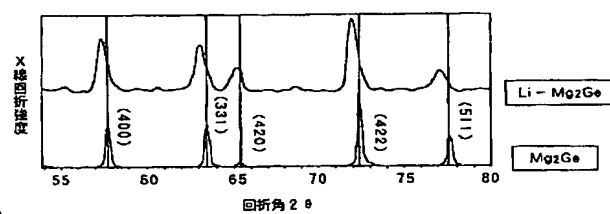
【図7】

図 7



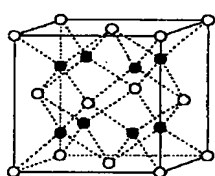
【図11】

図 11



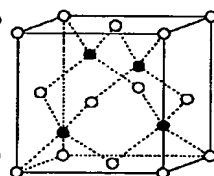
【図8】

図 8



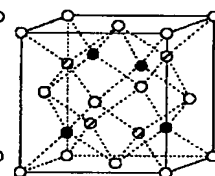
【図9】

図 9



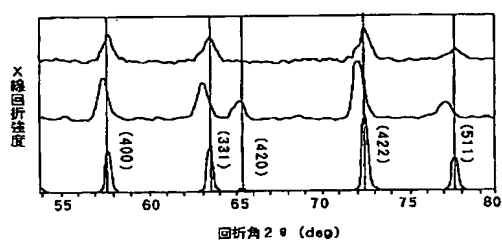
【図10】

図 10



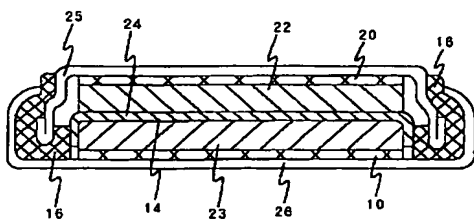
【図12】

図 12



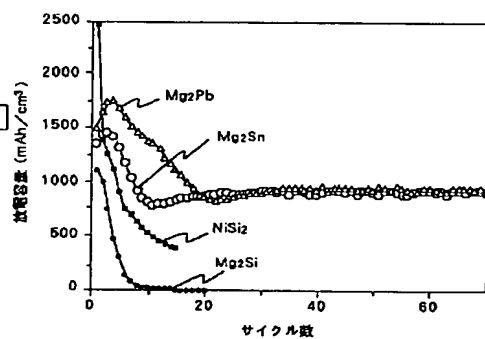
【図16】

図 16

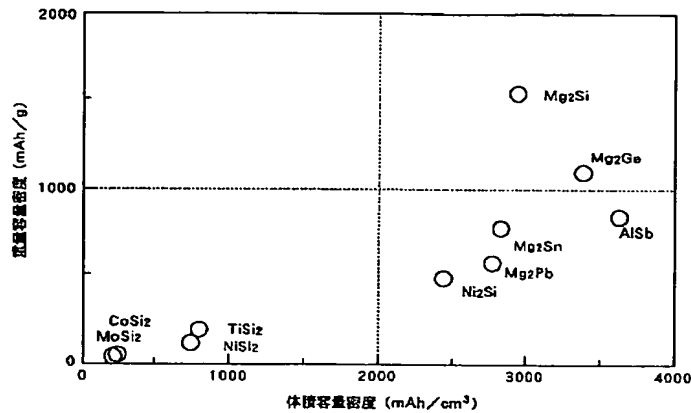


【図15】

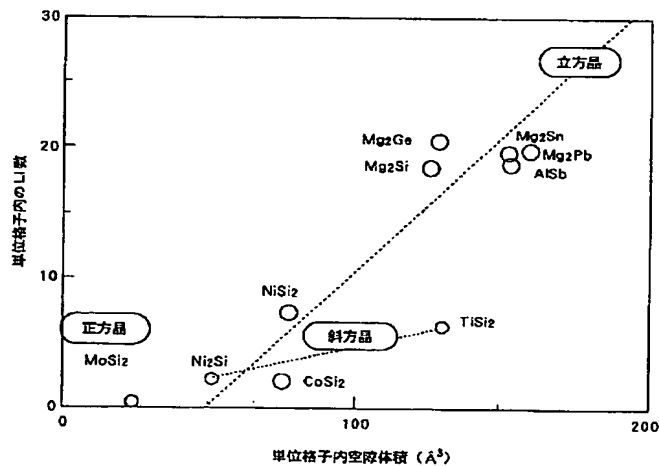
図 15



【図 13】



【図 14】



【図 17】

図 17

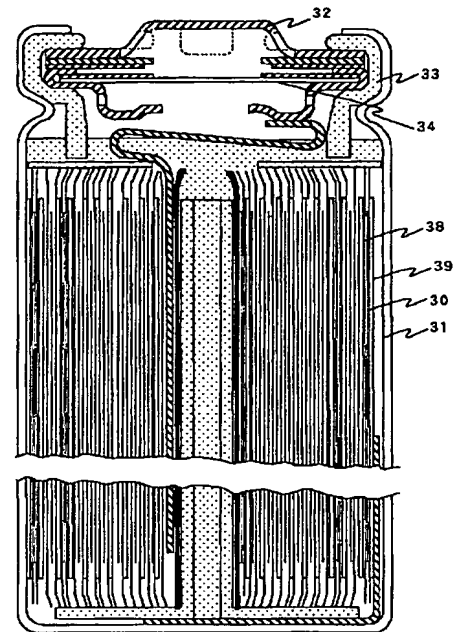


図 13

図 14

フロントページの続き

(72) 発明者 稲垣 正寿
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 堂園 利徳
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 児玉 英世
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株
式会社日立製作所日立研究所内